

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-317233

(43)Date of publication of application : 31.10.2002

(51)Int.Cl.

C22C 13/00

C23C 2/08

C23C 2/40

C23C 28/02

(21)Application number : 2001-122175

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP

(22)Date of filing : 20.04.2001

(72)Inventor : GOTO YASUTO

YAMAGUCHI SHINICHI

FUDA MASAHIRO

ISAKI TERUAKI

(54) HOT DIP TIN-ZINC BASED PLATED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide Pb-free hot dip Sn-Zn based plating which has excellent corrosion resistance, and is particularly suitable as an automotive fuel tank material.

SOLUTION: The hot dip Sn based plated steel sheet is obtained by forming a hot dip plated layer containing, by weight, 1 to 20% Zn and 0.001 to 0.5% of one or more kinds selected from the group 4A elements (Ti, Zr and Hf), and containing 79.5 to 98.0% Sn on the surface of a steel sheet. The plated layer has a metallic structure in which an Sn single phase or a Zn single phase is coexistent in an Sn-Zn binary eutectic structure, and the major axis of the Zn single phase is $\leq 5 \mu\text{m}$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It contains. one kind chosen from 1 - 20wt% Zn and 4A group element of Ti, Zr, and Hf, or two kinds or more -- the sum total -- 0.001 - 0.5wt% -- It is the melting Sn radical plating steel plate in which the hot-dipping layer containing Sn:79.5 - 98.0wt% was formed on the steel plate front face. this plating layer -- Sn-Zn -- duality -- the melting Sn-Zn system plating steel plate which has the metal texture where Sn single phase or Zn single phase was intermingled in the base of eutectic structure, and is characterized by the major axis of Zn single phase being 5 micrometers or less.

[Claim 2] Sn-Zn in the plating layer of Sn radical plating steel plate -- duality -- the inside of eutectic structure -- the balling-up organization of Zn -- having -- duality -- the melting Sn-Zn system plating steel plate according to claim 1 characterized by the maximum grain size of Zn in an eutectic being 1 micrometer or less.

[Claim 3] Sn-Zn in the plating layer of Sn radical plating steel plate -- duality -- eutectic structure -- the lamellar structure of Sn and Zn -- having -- duality -- the melting Sn-Zn system plating steel plate according to claim 1 characterized by the distance between the maximum layers of Sn and Zn in an eutectic being 1 micrometer or less.

[Claim 4] the inside of the plating layer of Sn radical plating steel plate -- Sn, Zn, and 4A group element -- adding -- Mg -- 0.1 - 4wt% -- claims 1-3 characterized by containing -- a melting Sn-Zn system plating steel plate given in either.

[Claim 5] a steel plate front face -- one sort of nickel, Co, and Cu, or two sorts or more -- the sum total -- more than 0.5wt% -- claims 1-4 characterized by having an alloy layer with a thickness of 3.0 micrometers or less to contain -- a melting Sn-Zn system plating steel plate given in either.

[Claim 6] claims 1-5 characterized by having the after-treatment layer which becomes a plating layer front face from an inorganic compound, an organic compound, or its composite -- a melting Sn-Zn system plating steel plate given in either.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention has the outstanding corrosion resistance and junction nature, and workability, and relates to a motor fuel tank ingredient, a home electric machine, and a melting Sn-Zn system plating steel plate suitable as an industrial machine ingredient.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, as a fuel tank ingredient, the outstanding Pb-Sn alloy-plating steel plates, such as corrosion resistance, workability, and solder nature (weldability), are mainly used, and it is broadly used as an automotive fuel tank until now. On the other hand, the Sn-Zn alloy-plating steel plate has mainly been manufactured with electroplating electrolyzed in the water solution containing Zn and Sn ion like JP,52-130438,A. The Sn-Zn alloy-plating steel plate which makes Sn a subject is excellent in corrosion resistance or solder nature, and that to electronic parts etc. have been used. [many] The knowledge of on the other hand having the property this Sn-Zn plating steel plate excelled [property] in the motor fuel tank application was carried out, and the melting Sn-Zn plating steel plate has been indicated in JP,8-269733,A, JP,8-269734,A, etc.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The Pb-Sn alloy-plating steel plate used as an automotive fuel tank material is shifting towards the formation of Pb free along with a rise of earth environment recognition in recent years, although the properties (for example, workability, tank inside corrosion resistance, solder nature, seam welding nature, etc.) which were excellent in various kinds have been accepted and used regularly. On the other hand, the Sn-Zn electrical-and-electric-equipment alloy-plating steel plate has been used for the application which is mainly demanded [nature / solder] and which is not so severe as electronic parts.

[0004] The above mentioned melting Sn-Zn plating steel plate has the corrosion resistance which surely was excellent, workability, and solder nature. However, the further corrosion resistance improvement is called for, and with a Sn-Zn plating steel plate, it is easy to generate pitting to which the flat-surface section which has not received processing also originates in Zn segregation, and by the salt spray test supposing especially a salt damage environment, a period until it results in rust generating is short, and cannot say in recent years that the corrosion resistance in a salt damage environment is enough. If the amount of Zn becomes high too much, the subject of a plating layer shifts to Zn from Sn, and although what is necessary is just to increase the addition of Zn in order to raise sacrifice corrosion prevention ability further, since it is larger than Sn for whether your being Haruka, the corrosion resistance of the plating layer itself will be spoiled for the elution of Zn itself. This invention solves the above-mentioned technical problem, balances corrosion resistance, workability, and weldability highly, and offers the melting Sn system plating steel plate which does not use Pb.

[0005]

[Means for Solving the Problem] For the purpose of offering the rust-proofing steel plate which raised rust-proofing ability excluding Pb, this invention persons consider various a plating presentation, coat

structures, configurations, etc., and result in this invention. It contains. this invention -- Zn -- the inside of 1 - 20wt% and 4A group element (Ti, Zr, Hf) -- one kind or two kinds or more -- the sum total -- 0.001 - 0.5wt% -- It is the melting Sn radical plating steel plate in which the hot-dipping layer containing Sn:79.5 - 98.0wt% was formed on the steel plate front face. this plating layer -- Sn-Zn -- duality -- it has the metal texture where Sn single phase or Zn single phase was intermingled in the base of eutectic structure, and is the melting Sn-Zn system plating steel plate characterized by the major axis of Zn single phase being 5 micrometers or less.

[0006] moreover, Sn-Zn in the plating layer of Sn radical plating steel plate -- duality -- the case where eutectic structure has the balling-up organization of Zn -- duality -- the maximum grain size of Zn in an eutectic is 1 micrometer or less -- the description -- carrying out -- Sn-Zn -- duality -- the case where eutectic structure has the lamellar structure -- duality -- it is characterized by the distance between the maximum layers of Sn and Zn in an eutectic being 1 micrometer or less. a plating layer -- Sn, Zn, and 4A group element -- in addition, Mg -- 0.1 - 4.0wt% -- you may add -- moreover, the lower layer of a plating layer -- one sort of nickel, Co, and Cu, or two sorts or more -- the sum total -- more than 0.5wt% -- it may have the after-treatment layer which becomes having an alloy layer with a thickness of 3.0 micrometers or less to contain and a plating layer front face from an inorganic compound, an organic compound, or its composite

[0007] This invention is explained below at a detail. Plating is performed after pretreating removal of rolling oil or an oxide film etc. by making into galvanized material the steel plate [finishing / annealing] which passed the steel cast piece through a series of processes, such as hot rolling, acid washing, cold rolling, annealing, and temper rolling, and rolled stock. It is necessary to be the component system which controls progress of the corrosion in that it is the component system which can process the complicated configuration of a fuel tank about a steel component, that the thickness of the alloy layer of a steel-plating layer interface can prevent plating exfoliation thinly, the interior of a fuel tank, and an external environment.

[0008] A Sn-Zn alloy plating is based on carrying out by the hot-dipping method in this invention. The greatest reason for having adopted the hot-dipping method is for reservation of plating coating weight. If long duration is electrolyzed also with electroplating, although plating coating weight is securable, it is not economical. The plating coating weight range aimed at by this invention is the field of thick eyes comparatively, and its hot-dipping method is as the optimal as 20 - 150 g/m² (one side). Since controlling a presentation appropriately is accompanied by difficulty when the potential difference of a plating element is still larger, a Sn-Zn alloy has the optimal hot-dipping method.

[0009] Next, the reason for limitation of the amount of Zn in a plating presentation is explained. The amount of Zn in a plating presentation is limited by corrosion resistance balance in a gas-tank inside and external surface. Since perfect rust-proofing capacity is needed, tank external surface is painted after tank shaping. Therefore, although paint thickness determines rust-proofing capacity, rust is prevented according to the corrosion prevention effectiveness which a plating layer has as a material. Paint becomes very important [especially the corrosion prevention effectiveness that this plating layer has in the surroundings by the pile part]. The potential of a plating layer is lowered by addition of Zn of Sn radical plating, and sacrifice corrosion prevention ability is given. Although it needs to be added beyond 1wt% for that purpose, since superfluous addition causes a melting point rise and leads to superfluous growth of the intermetallic-compound layer of a plating lower layer, it is indispensable less than [20wt%].

[0010] On the other hand, only in the case of a normal gasoline, the corrosion in a tank inside does not pose a problem, but quite intense corrosive environment appears by generation of the organic carboxylic acid by the oxidation degradation of the mixing and the gasoline of the mixing and the chlorine ion of water etc. When a gasoline leaks to the tank exterior by punching corrosion, there is a possibility of leading to a major accident and these corrosion must be prevented completely. the place which produced the degradation gasoline containing the above-mentioned corrosion promotion component, and investigated the engine performance under [various] conditions -- Zn -- less than [20wt%] -- it was checked that the Sn-Zn alloy-plating coat to contain demonstrates the extremely excellent corrosion

resistance.

[0011] Since a plating metal does not have sacrifice corrosion prevention ability to a ferrite from the first stage exposed into corrosive environment when pure Sn or Zn content which does not contain Zn at all is less than [1wt%], in a tank inside, early rust generating poses a problem in pitting in the plating pinhole section, and tank external surface. Since Zn dissolves preferentially and a corrosion product is generated so much for a short period of time when Zn is contained so much exceeding 20wt(s)%, there are a lifting and a cone problem about the blinding of a carburetor. Moreover, when Zn content increases, the workability of a plating layer also falls and the right press-forming nature which is the features of Sn radical plating is spoiled. When Zn content furthermore increases, solder nature falls sharply. Therefore, as for Zn content in the Sn-Zn alloy plating in this invention, it is desirable for it to be necessary to consider as the range of 1 - 20wt%, to acquire further more sufficient sacrifice corrosion prevention operation, to control the dissolution of Zn, and to carry out in the range of 5.0 - 8.8wt% for carrying out that it is harder to start the blinding of a carburetor.

[0012] Next, although it is the reason for limitation of 4A group element (Ti, Zr, Hf) of a plating presentation, in this invention, it is the most important alloying element and limits by balance of the corrosion resistance in a gas-tank inside and external surface, and manufacturability. In this corrosive environment, although Zn is controlling the corrosion in respect of tank inside and outside by giving sacrifice corrosion prevention ability in Sn radical plating as mentioned above, since Zn itself has the quick rate originally eluted, if Zn segregation section is in a plating layer, only the part will be eluted preferentially and will be in a lifting or a cone condition about punching corrosion by the part. 4A group element (Ti, Zr, Hf) controls Zn segregation under plating, and it adds for the purpose of building a homogeneous plating coat. Although the device of homogenization is not clear, 4A group element (Ti, Zr, Hf) is acting on increase of the karyogenesis in a plating layer, and it is presumed that big and rough-ization of a specific plating component (this system Zn) is controlled.

[0013] This homogenization takes effect in the major axis of Zn single phase of a plating organization notably, and the major axis of Zn single phase tends to become small by 4A group element (Ti, Zr, Hf) addition. moreover -- the same -- Sn-Zn -- duality -- the inclination for all of the distance between the maximum layers of Sn and Zn to become small by 4A group element (Ti, Zr, Hf) addition in having the spherical organization of Zn in an eutectic and having the maximum grain size of Zn, and the lamellar structure -- it is -- duality -- 4A group element (Ti, Zr, Hf) acts also on detailed-ization of the organization of an eutectic.

[0014] 4A group element (Ti, Zr, Hf) does not discover such homogenization effectiveness by addition below 0.001wt%. On the other hand, if the addition of 4A group element (Ti, Zr, Hf) exceeds 0.5wt(s)% in total, the homogenization effectiveness is not only saturated, but it will cause plating quality and aggravation of cost by extensive generating of the dross from the plating bath at the time of operation, and the rise of the melting point. Therefore, let 4A group element (Ti, Zr, Hf) content in this invention be the range of 0.001 - 0.5wt% in one kind or two kinds or more of sum totals. The organization of the following plating layer is controllable by adjusting an addition within the limits of this suitably based on the above-mentioned knowledge.

[0015] Next, it is determined by the effectiveness of the corrosion resistance improvement in a tank inside-and-outside side, especially punching corrosion control although it is the reason of limitation of the gestalt of the metal texture of a plating layer. Sn-Zn -- duality -- a system is an eutectic mold without an intermetallic compound, and the eutectic point exists to Zn8.8wt%. therefore -- if the organization obtained after coagulation is an eutectic presentation -- Sn-Zn -- duality -- if it is eutectic structure and Zn is less than [8.8wt%] -- Sn-Zn -- duality -- if there are more Sn single phase and Zn in an eutectic structure base than 8.8wt(s)% -- Sn-Zn -- duality -- it becomes the metal texture where Zn single phase was intermingled in the eutectic structure base.

[0016] although some ferrite sides of plating are influenced of a ferrite in this plating -- the plating layer itself -- Sn-Zn -- duality -- it has the organization of a system. Although Zn is an indispensable element from the semantics which gives sacrifice corrosion prevention ability to Sn radical plating like the above-mentioned, since it is eluted comparatively easily in corrosive environment in the property which

primary Zn has, as for the distribution condition, it is desirable especially important, detailed, and to distribute to homogeneity. If Zn single phase section grows very big and rough especially, into corrosive environment, it will dissolve alternatively and only the part will serve as an origin of a result and punching corrosion.

[0017] Moreover, since Zn falls out immediately and comes out even when not resulting in punching corrosion, the sacrifice corrosion prevention over a long period of time is not expectable. It is required for maintaining the corrosion resistance over such a long period of time for the major axis of Zn single phase to be 5 micrometers or less. In this invention, the major axis of a crystal defined the magnitude of Zn single phase. Since the crystal formed did not necessarily serve as a globular form (circular two-dimensional), and the major axis and minor axis of a crystal were not equal, it was carried out to defining by this invention with the major axis of a crystal. When you take a needlelike gestalt, let the die length be a major axis.

[0018] moreover -- although Zn single phase section is not remarkable, in order to continue maintaining sacrifice corrosion prevention ability over a long period of time in the whole plating layer -- Sn-Zn -- duality -- it is more desirable to also distribute the distribution condition of Zn in eutectic structure minutely. Sn-Zn -- duality -- the case where it has the balling-up organization of Zn, respectively although eutectic structure may have the case where it has the balling-up organization of Zn, and the lamellar structure, with the cooling approach at the time of coagulation, and the impurity of the minute amount contained in a plating layer -- duality -- the case where the maximum grain size of Zn in an eutectic has 1 micrometer or less and the lamellar structure -- duality -- it is desirable in order for it to maintain sacrifice corrosion prevention that the distance between the maximum layers of Sn and Zn in an eutectic is 1 micrometer or less at a long period of time The definition of the interphase distance of the lamellar structure considers as the distance from the core of the thickness of Sn layer to the core of the thickness of Zn layer, and is expressed with real $[(\text{thickness for Sn lit par lit}) + (\text{thickness for Zn lit par lit})] / 2$.

[0019] Moreover, it is effective in corrosion-resistant improvement to add Mg in the plating layer of Sn radical plating steel plate in addition to Sn, Zn, and 4A group element. Mg has the operation which stabilizes the corrosive living thing of Zn, and the operation whose Mg itself forms Mg system hydroxylation coat of protection nature in a plating front face in a salt damage environment, and especially its corrosion resistance of tank external surface improves. This operation does not have the significant difference of addition existence less than [0.1wt%]. On the other hand, if it adds more mostly than 4wt%, it will imitate abundant crystallization in the plating layer of the weak intermetallic compound of a Sn-Mg system or a Zn-Mg system, and it not only becomes disadvantageous in respect of operability and cost by the rise of the melting point of abundant generating of dross, and a plating bath, but will come, and the workability of a plating layer will fall. Therefore, in adding Mg, it makes the addition of Mg into 0.1 - 4wt%.

[0020] In a hot-dipping method, formation of an alloy layer is unavoidable. It is because what a galvanized front face and a plating metal are [a thing] well damp (it alloys) is important in order to prevent generating of a plating pinhole and to obtain a plating coat with uniform and good corrosion resistance. On the other hand, in order to process a complicated configuration like a fuel tank, it is necessary to secure advanced workability. Although little generation of the alloy layer must be carried out in order to get wet well, since it is hard and weak, when it tends to produce a crack at the time of processing and becomes thicker than a certain thickness, a crack will spread it in the plating layer of an alloy layer outside, it will produce a crack in a plating layer, and causes plating exfoliation and corrosion-resistant degradation by the damage of a plating layer. Such plating exfoliation has a plating kind, thickness and a steel type, and very big relation, and when it is this invention, as for the thickness of an alloy layer, it is desirable that it is 3.0 micrometers or less.

[0021] For a wettability improvement, it is also effective to change a steel plate front face. In the production process of a steel plate, it is hard to remove the oxide formed in a steel plate front face, and it checks plating nature. In order to eliminate this effect, nickel-Co-Cu which is easy to react with tin to the steel plate front face in front of plating is galvanized, and wettability is improved. nickel-Co-Cu etc.

may be galvanized alone and may be an alloy with Fe, or the alloy of these metals. As an amount of plating, it is wrap extent 2, for example, 0.1 - 2.0 g/m, to homogeneity about a steel plate front face. Extent is enough. as the product after plating -- one sort of nickel-Co-Cu, or two sorts or more -- more than 0.5wt% -- the rust-proofing steel plate excellent in workability and corrosion resistance can be obtained by containing in an alloy layer.

[0022] In this invention, thoroughgoing corrosion resistance is expected by performing after treatment which consists a plating layer front face of an inorganic compound, an organic compound, or its composite further. This processing has the effectiveness which the Sn-Zn plating layer of a substrate has very good familiarity, and covers defective parts, such as a minute pinhole, or is made to dissolve a plating layer, and restores a pinhole, and raises corrosion resistance sharply.

[0023]

[Example] An example shows the quality characteristic of the rust-proofing steel plate for fuel tanks of this invention.

(Example 1) It introduced into the Sn-Zn plating bath (melting point of +80 degrees C of a bath) containing Ti, after applying the flux for plating which contains a zinc chloride, an ammonium chloride, and a hydrochloric acid for a steel plate [finishing / annealing and pressure regulation of 0.8mm of board thickness]. From the plating bath and the post-plating bath to which the steel plate front face was made to fully react, the steel plate was pulled out, and coating weight adjustment was performed by the gas wiping method, and it cooled. The steel plate after plating is FeSn₂. It has the alloy layer made into a subject, and plating coating weight (total coating weight of Sn+Zn) was controlled to 40 g/m² (per one side). They are 15 mg/m² as chromium on this front face. Chromate treatment of coating weight was performed and it considered as the product plate.

[0024] In order to question the metal texture of this steel plate, the distribution condition of Sn and Zn was analyzed in EPMA (electron probe microanalyzer) after cross-section polish. The forms of corrosion and the pitting depth 960 hours after SST estimated the corrosion resistance in the salt damage environment of tank external surface. Forms of corrosion made equal corrosion good. In the pressurized container, the corrosion resistance of a tank inside added 10vol(s)% water to the compulsive degradation gasoline left at 100 degrees C one whole day and night, and produced etching fluid. The ion kind and elution volume of a metal ion which performed the 45 degree-Cx3 week corrosion test and were eluted in the plating steel plate (30x35mm end face and rear-face seal) which performed drawing processing with a bead in 350ml of this etching fluid were measured. The elution volume made 200 ppm good.

[0025] the example of this invention (No.1-9) shown in Table 1 -- Zn single phase and duality -- it is minutely controlled also with eutectic structure, and an alloy layer is not growing thickly, either. In an outside environmental corrosion test, forms of corrosion are equal corrosion, rust did not generate them, either, and pitting resulting from Zn segregation was not accepted. By the inside environmental corrosion test, the metal kind detected is Zn and Sn which constitute the plating layer, and shows corrosion resistance also with a few very good elution volume.

[0026] Ti adds in the example of a comparison (No.14) -- not having -- Zn single phase and duality -- detailed-izing / homogenization of eutectic structure are not done. the same -- the example of a comparison (10 No. 12) -- duality -- detailed-izing / homogenization of eutectic structure are not done. In such plating that is not homogenized, in the corrosive environment of both inside-and-outside side, the dissolution advanced locally in the segregation section of Zn, and a result and pitting which reaches a ferrite immediately have happened.

[0027] the operation for which the example of a comparison (13 No.11, 15) exceeds 500 degrees C since Ti is added superfluously and the melting point of a plating bath rose -- obliged -- a result -- an alloy bed depth -- thick -- becoming -- **** . Since the hard weak alloy layer grew, when the right workability of Sn radical plating was spoiled and drawing processing with a bead was performed, many cracks went into the plating layer, consequently the elution from a ferrite was also accepted by the inside environmental corrosion test. Since Zn is not added at all, the example of a comparison (No.16) does not have sacrifice corrosion prevention ability, pitting occurs from the pinhole which exists reluctantly, and corrosion resistance is subordination in the corrosive environment of both inside-and-outside side. It is

added superfluously, and the homogenization effectiveness of Ti does not reach [Zn] any longer, either, but the property of the whole plating layer approaches Zn, and good corrosion resistance is not acquired for the example of a comparison (No.17).

[0028]

[Table 1]

表 1

No.	めっき組成 (wt%)		(Zn単相)	(二元共晶組織)	合金層	外面環境腐食		内面環境腐食		総合評価	備考
	Zn	Ti	長 径 (μm)	層間隔 or Zn粒径 (μm)	厚 み (μm)	腐食形態	孔食深さ (μm)	溶出金属種	溶出量 (ppm)		
1	2	0.005	—	< 1	< 1	均一腐食	—	Zn, Sn	40	○	本 発 明
2	2	0.05	—	< 1	2.0	均一腐食	—	Zn, Sn	40	○	
3	2	0.1	—	< 1	2.0	均一腐食	—	Zn, Sn	30	○	
4	8	0.005	—	< 1	< 1	均一腐食	—	Zn, Sn	50	○	
5	8	0.05	—	< 1	1.0	均一腐食	—	Zn, Sn	30	○	
6	8	0.1	—	< 1	1.5	均一腐食	—	Zn, Sn	20	○	
7	15	0.005	4.2	< 1	< 1	均一腐食	—	Zn, Sn	160	○	
8	15	0.05	4.0	< 1	2.1	均一腐食	—	Zn, Sn	130	○	
9	15	0.1	3.5	< 1	2.8	均一腐食	—	Zn, Sn	120	○	
10	2	0	—	2	< 1	孔食	350	Fe, Zn, Sn	1000	×	比 較 例
11	2	1	—	< 1	5.0	均一腐食	—	Fe, Zn, Sn	300	×	
12	8	0	—	2	< 1	孔食	380	Fe, Zn, Sn	1100	×	
13	8	1	—	< 1	4.0	均一腐食	—	Fe, Zn, Sn	350	×	
14	15	0	8.5	2	1.0	孔食	400	Fe, Zn, Sn	1100	×	
15	15	1	4.0	< 1	6.0	均一腐食	—	Fe, Zn, Sn	600	×	
16	0	0.05	—	—	< 1	孔食	600	Fe, Sn	1400	×	
17	30	0.05	10.0	3	4.0	孔食	450	Fe, Zn, Sn	1200	×	

[0029] (Example 2) Ti, Zr, and Hf after applying the flux for plating which contains a zinc chloride, an ammonium chloride, and a hydrochloric acid for a steel plate [finishing / annealing and pressure regulation of 0.8mm of board thickness] -- various wt% -- it introduced into the Sn-15wt%Zn plating bath (melting point of +80 degrees C of a bath) to include. From the plating bath and the post-plating bath to which the steel plate front face was made to fully react, the steel plate was pulled out, and coating weight adjustment was performed by the gas wiping method, and it cooled. The steel plate after plating is FeSn2. It has the alloy layer made into a subject, and plating coating weight (total coating weight of Sn+Zn) was controlled to 40 g/m2 (per one side). They are 15 mg/m2 as chromium on this front face. Chromate treatment of coating weight was performed and it considered as the product plate.

[0030] In order to question the metal texture of this steel plate, the distribution condition of Sn and Zn was analyzed in EPMA (electron probe microanalyzer) after cross-section polish. The forms of corrosion and the pitting depth 960 hours after SST estimated the corrosion resistance in the salt damage environment of tank external surface. Forms of corrosion made equal corrosion good. In the pressurized container, the corrosion resistance of a tank inside added 10vol(s)% water to the compulsive degradation gasoline left at 100 degrees C one whole day and night, and produced etching fluid. The ion kind and elution volume of a metal ion which performed the 45 degree-Cx3 week corrosion test and were eluted in the plating steel plate (30x35mm end face and rear-face seal) which performed drawing processing with a bead in 350ml of this etching fluid were measured. The elution volume made 200 ppm good.

[0031] the example of this invention (No.18-29) shown in Table 2 -- Zn single phase and duality -- it is minutely controlled also with eutectic structure, and an alloy layer is not growing thickly, either. In an outside environmental corrosion test, forms of corrosion are equal corrosion, rust did not generate them, either, and pitting resulting from Zn segregation was not accepted. By the inside environmental

corrosion test, the metal kind detected is Zn and Sn which constitute the plating layer, and shows corrosion resistance also with a few very good elution volume.

[0032]

[Table 2]

表 2

No.	めっき組成(wt%)			(Zn単相)	(二元共晶組織)	合金層	外面環境腐食	内面環境腐食		総合評価	備考
	Ti	Zn	Hf	長径 (μm)	層間隔or Zn粒径 (μm)	厚み (μm)	腐食形態	溶出金属種	溶出量 (ppm)		
18	—	0.005	—	4.3	< 1	< 1	均一腐食	Zn, Sn	150	○	本発明
19	—	0.05	—	4.1	< 1	1.9	均一腐食	Zn, Sn	140	○	
20	—	0.1	—	3.6	< 1	2.8	均一腐食	Zn, Sn	110	○	
21	—	—	0.005	4.2	< 1	< 1	均一腐食	Zn, Sn	170	○	
22	—	—	0.05	4.1	< 1	2.1	均一腐食	Zn, Sn	150	○	
23	—	—	0.1	3.7	< 1	2.9	均一腐食	Zn, Sn	130	○	
24	0.005	—	0.005	4.0	< 1	< 1	均一腐食	Zn, Sn	160	○	
25	0.05	—	0.05	3.8	< 1	2.2	均一腐食	Zn, Sn	120	○	
26	0.1	—	0.1	3.3	< 1	2.8	均一腐食	Zn, Sn	90	○	
27	0.005	0.005	0.005	3.9	< 1	< 1	均一腐食	Zn, Sn	140	○	
28	0.05	0.05	0.05	3.7	< 1	2.1	均一腐食	Zn, Sn	110	○	明
29	0.1	0.1	0.1	3.2	< 1	2.9	均一腐食	Zn, Sn	80	○	

[0033] (Example 3) Ti after applying the flux for plating which contains a zinc chloride, an ammonium chloride, and a hydrochloric acid in a steel plate [finishing / annealing and pressure regulation of 0.8mm of board thickness] -- 0.05wt(s)% and Mg -- various wt% -- it introduced into the Sn-8wt%Zn plating bath to include. From the plating bath and the post-plating bath to which the steel plate front face was made to fully react, the steel plate was pulled out, and coating weight adjustment was performed by the gas wiping method, and it cooled. The steel plate after plating is FeSn2. It was what has the alloy layer made into a subject. Plating coating weight (all Sn+Zn coating weight) was controlled to 40 g/m2 (per one side). They are 15 mg/m2 as chromium on this front face. Chromate treatment of coating weight was performed and it considered as the product plate.

[0034] The example of this invention is shown in Table 3 (No.30-33). In order to question the metal texture of this steel plate, when the distribution condition of Sn, and Zn and Mg was analyzed in EPMA (electron probe microanalyzer), it gazed at the detailed and uniform organization after cross-section polish. The forms of corrosion 960 hours after SST were equal corrosion, and that of the corrosion resistance in the salt damage environment of tank external surface are [no pitting] and were good. Moreover, the metal ion with which the corrosion resistance of a tank inside was eluted was Sn, Zn, and Mg of a plating layer, and each elution volume was as good as less than 200 ppm. On the other hand, in the example of a comparison (No.34) which added Mg superfluously, since the melting point rose, workability worsened by that the alloy layer grew thickly and abundant installation into the plating layer of weak Mg system intermetallic compound, and it became subordination especially by the corrosion test of an inside environment.

[0035]

[Table 3]

表 3

No	めっき組成(wt%)	(Zn単相) 長 径 (μm)	(二元共晶組織) 層間隔 or Zn粒径 (μm)	合金層 厚 み (μm)	外面環境腐食 腐食形態	内面環境腐食		総合評価	備 考
						溶出金属種	溶出量 (ppm)		
30	0.2	3.8	<1	1.6	均一腐食	Zn, Sn, Mg	80	○	
31	0.5	3.8	<1	1.9	均一腐食	Zn, Sn, Mg	140	○	
32	1	3.8	<1	1.7	均一腐食	Zn, Sn, Mg	160	○	
33	2	3.8	<1	2.1	均一腐食	Zn, Sn, Mg	180	○	
34	5	3.8	<1	4.3	一部孔食	Zn, Sn, Mg	260	×	

[0036] (Example 4) They are 1.0 g/m² in a Watts bath to a steel plate [finishing / annealing and pressure regulation of 0.8mm of board thickness]. Electric nickel plating was performed so that it might become. then, Ti after applying the flux for plating containing a zinc chloride, an ammonium chloride, and a hydrochloric acid -- 0.05wt(s)% -- it introduced into the Sn-8wt%Zn plating bath to include. From the plating bath and the post-plating bath to which the steel plate front face was made to fully react, the steel plate was pulled out, and coating weight adjustment was performed by the gas wiping method, and it cooled. the steel plate after plating -- FeSn₂ what has the alloy layer made into a subject -- it is -- nickel -- 20wt(s)% -- it contained and the thickness was 2 micrometers. Plating coating weight (total coating weight of Sn+Zn) was controlled to 40 g/m² (per one side). They are 15 mg/m² as chromium on this front face. Chromate treatment of coating weight was performed and it considered as the product plate.

[0037] In order to question the metal texture of this steel plate, when the distribution condition of Sn and

Zn was analyzed in EPMA (electron probe microanalyzer), it gazed at the detailed and uniform organization after cross-section polish. The forms of corrosion 960 hours after SST were equal corrosion, and that of the corrosion resistance in the salt damage environment of tank external surface are [no pitting] and were good. Moreover, the metal ions with which the corrosion resistance of a tank inside was eluted were Sn of a plating layer, and Zn, and the elution volume was 50 ppm and was good. [0038] (Example 5) They are 1.0 g/m² in a Watts bath to a steel plate [finishing / annealing and pressure regulation of 0.8mm of board thickness]. Electric nickel plating was performed so that it might become. then, Ti after applying the flux for plating containing a zinc chloride, an ammonium chloride, and a hydrochloric acid -- 0.05wt(s)% -- it introduced into the Sn-8wt%Zn plating bath to include. From the plating bath and the post-plating bath to which the steel plate front face was made to fully react, the steel plate was pulled out, and coating weight adjustment was performed by the gas wiping method, and it cooled. the steel plate after plating -- FeSn₂ what has the alloy layer made into a subject -- it is -- nickel -- 20wt(s)% -- it contained and the thickness was 2 micrometers. Plating coating weight (total coating weight of Sn+Zn) was controlled to 40 g/m² (per one side). It is the after treatment which consists of a silica, a phosphoric acid, and acrylic resin on this front face SiO₂ It carries out and is 40mg/m². It carried out and considered as the product plate.

[0039] In order to question the metal texture of this steel plate, when the distribution condition of Sn and Zn was analyzed in EPMA (electron probe microanalyzer), it gazed at the detailed and uniform organization after cross-section polish. The forms of corrosion 960 hours after SST were equal corrosion, and that of the corrosion resistance in the salt damage environment of tank external surface are [no pitting] and were good. Moreover, the metal ions with which the corrosion resistance of a tank inside was eluted were Sn of a plating layer, and Zn, and the elution volume was 70 ppm and was good. [0040] (Example 6) after carrying out heating removal of the rolling oil for cold rolled sheet steel of 0.8mm of board thickness by the ZENJIMA method -- a steel plate front face -- returning -- Ti -- 0.05wt (s)% -- it introduced into the Sn-8wt%Zn plating bath to include. From the plating bath and the post-plating bath to which the steel plate front face was made to fully react, the steel plate was pulled out, and coating weight adjustment was performed by the gas wiping method, and it cooled. The steel plate after plating is FeSn₂. Having the alloy layer made into a subject, the thickness was 1 micrometer. Plating coating weight (total coating weight of Sn+Zn) was controlled to 40 g/m² (per one side). They are 15 mg/m² as chromium on this front face. Chromate treatment of coating weight was performed and it considered as the product plate.

[0041] In order to question the metal texture of this steel plate, when the distribution condition of Sn and Zn was analyzed in EPMA (electron probe microanalyzer), it gazed at the detailed and uniform organization after cross-section polish. The forms of corrosion 960 hours after SST were equal corrosion, and that of the corrosion resistance in the salt damage environment of tank external surface are [no pitting] and were good. Moreover, the metal ions with which the corrosion resistance of a tank inside was eluted were Sn of a plating layer, and Zn, and the elution volume was 40 ppm and was good. [0042]

[Effect of the Invention] By this invention, it excelled in corrosion resistance, workability, and weldability, and the lead free rust-proofing steel plate for fuel tanks borne also to a degradation gasoline etc. for a long period of time was obtained.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-317233
(P2002-317233A)

(43)公開日 平成14年10月31日(2002.10.31)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード(参考)
C 2 2 C 13/00		C 2 2 C 13/00	4 K 0 2 7
C 2 3 C 2/08		C 2 3 C 2/08	4 K 0 4 4
2/40		2/40	
28/02		28/02	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願2001-122175(P2001-122175)

(22)出願日 平成13年4月20日(2001.4.20)

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 後藤 晴人

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(72)発明者 山口 伸一

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74)代理人 100074790

弁理士 権名 強 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 溶融Sn-Zn系めっき鋼板

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 優れた耐食性を有し、特に自動車燃料タンク材料として好適なPbフリーの溶融Sn-Zn系めっきを提供する。

【解決手段】 Znを1~20wt%、4A族元素(Ti、Zr、Hf)のうち1種類もしくは2種類以上を0.001~0.5wt%含有し、Sn:79.5~98.0wt%を含有する溶融めっき層を鋼板表面に形成した溶融Sn基めっき鋼板であって、該めっき層が、Sn-Zn二元共晶組織の素地中に、Sn単相もしくはZn単相が混在した金属組織を有しており、Zn単相の長径が5μm以下であることを特徴とする溶融Sn-Zn系めっき鋼板である。

【効果】 該めっき鋼板は、Pbを使用しない燃料タンク材料として好適な特性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1～20wt%のZnとTi、Zr、Hfの4A族元素から選ばれる1種類もしくは2種類以上を合計で0.001～0.5wt%含有し、Sn：79.5～98.0wt%を含有する溶融めっき層を銅板表面に形成した溶融Sn基めっき銅板であって、該めっき層が、Sn-Zn二元共晶組織の素地中に、Sn単相もしくはZn単相が混在した金属組織を有しており、Zn単相の長径が5μm以下であることを特徴とする溶融Sn-Zn系めっき銅板。

【請求項2】 Sn基めっき銅板のめっき層中のSn-Zn二元共晶組織中にZnの球状化組織を有し、二元共晶中のZnの最大粒径が1μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の溶融Sn-Zn系めっき銅板。

【請求項3】 Sn基めっき銅板のめっき層中のSn-Zn二元共晶組織にSnとZnの層状組織を有し、二元共晶中のSnとZnの最大層間距離が1μm以下であることを特徴とする請求項1に記載の溶融Sn-Zn系めっき銅板。

【請求項4】 Sn基めっき銅板のめっき層中にSn、Zn、4A族元素に加え、Mgを0.1～4wt%含有することを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の溶融Sn-Zn系めっき銅板。

【請求項5】 銅板表面に、Ni、Co、Cuの1種または2種以上を合計で0.5wt%以上含有する厚み3.0μm以下の合金層を有することを特徴とする請求項1～4いずれかに記載の溶融Sn-Zn系めっき銅板。

【請求項6】 めっき層表面に、無機化合物あるいは有機化合物、またはその複合物よりなる後処理層を有することを特徴とする請求項1～5いずれかに記載の溶融Sn-Zn系めっき銅板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、優れた耐食性、接合性、加工性を兼備し、自動車燃料タンク材料、家庭用電気機械、産業機械材料として好適な溶融Sn-Zn系めっき銅板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、燃料タンク材料としてこれまで耐食性・加工性・はんだ性（溶接性）等の優れたPb-Sn合金めっき銅板が主として用いられ、自動車用燃料タンクとして幅広く使用されている。一方、Sn-Zn合金めっき銅板は、例えば特開昭52-130438号公報のように、ZnおよびSnイオンを含む水溶液中で電解する電気めっき法で主として製造されてきた。Snを主体とするSn-Zn合金めっき銅板は、耐食性やはんだ性に優れており電子部品などに多く使用されてきた。一方、自動車燃料タンク用途でこのSn-Znめっき銅板が優れた特性を有することが知見され、特開平8-2

69733号公報、特開平8-269734号公報等において、溶融Sn-Znめっき銅板が開示されてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】自動車用燃料タンク素材として使用されてきたPb-Sn合金めっき銅板は、各種の優れた特性（例えば、加工性・タンク内面耐食性・はんだ性・シーム溶接性等）が認められ愛用されてきたが、近年の地球環境認識の高まりにつれPbフリー化の方向に移行しつつある。一方、Sn-Zn電気合金めっき銅板は、主としてはんだ性等の要求される電子部品として腐食環境がさほど厳しくない用途で使用されてきた。

【0004】前記した溶融Sn-Znめっき銅板は、確かに優れた耐食性、加工性、半田性を有するものである。しかし、近年、更なる耐食性の向上が求められており、Sn-Znめっき銅板では、加工を受けていない平面部でもZn偏析に起因する孔食が発生しやすく、特に塩害環境を想定した塩水噴霧試験では赤錆発生に至るまでの期間が短く、塩害環境中の耐食性は十分とはいえない。犠牲防食能を更に向上させるためにはZnの添加量を増やせば良いのであるが、Zn量が高くなりすぎるとめっき層の主体がSnからZnへと移行していき、Zn自体の溶出がSnよりも遙かに大きいため、めっき層自体の耐食性が損なわれる。本発明は、上記の課題を解決し、耐食性、加工性、溶接性を高度にバランスし、Pbを使用しない溶融Sn系めっき銅板を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、Pbを含まず防錆能を向上させた防錆銅板を提供することを目的に、めっき組成・皮膜構造・構成等を種々検討し、本発明に至ったものである。本発明は、Znを1～20wt%、4A族元素（Ti、Zr、Hf）のうち1種類もしくは2種類以上を合計で0.001～0.5wt%含有し、Sn：79.5～98.0wt%を含有する溶融めっき層を銅板表面に形成した溶融Sn基めっき銅板であって、該めっき層が、Sn-Zn二元共晶組織の素地中に、Sn単相もしくはZn単相が混在した金属組織を有しており、Zn単相の長径が5μm以下であることを特徴とする溶融Sn-Zn系めっき銅板である。

【0006】また、Sn基めっき銅板のめっき層中のSn-Zn二元共晶組織がZnの球状化組織を有する場合、二元共晶中のZnの最大粒径が1μm以下であることを特徴とし、Sn-Zn二元共晶組織が層状組織を有する場合は二元共晶中のSnとZnの最大層間距離が1μm以下であることを特徴とする。めっき層にはSn、Zn、4A族元素に加えて、Mgを0.1～4.0wt%添加してもよく、また、めっき層の下層に、Ni、Co、Cuの1種または2種以上を合計で0.5wt%以上含有する厚み3.0μm以下の合金層を有すること、

めっき層表面に、無機化合物あるいは有機化合物、またはその複合物よりなる後処理層を有することもある。

【0007】以下に本発明について詳細に説明する。銅鍍片を熱間圧延・酸洗・冷間圧延・焼鈍・調質圧延等の一連の工程を経た焼鈍済みの銅板、また圧延材を被めっき材として、圧延油あるいは酸化膜の除去等の前処理を行った後、めっきを行う。銅成分については、燃料タンクの複雑な形状に加工できる成分系であること、銅-めっき層界面の合金層の厚みが薄くめっき剥離を防止でき、燃料タンク内部および外部環境における腐食の進展を抑制する成分系である必要がある。

【0008】本発明では、Sn-Zn合金めっきは溶融めっき法で行うことを基本とする。溶融めっき法を採用した最大の理由は、めっき付着量の確保のためである。電気めっき法でも長時間の電解を行えばめっき付着量は確保できるが、経済的ではない。本発明で狙うめっき付着量範囲は、20~150 g/m² (片面)と比較的厚目付の領域であり、溶融めっき法が最適である。さらにめっき元素の電位差が大きい場合、適切に組成を抑制することは困難を伴うため、Sn-Zn合金は溶融めっき法が最適である。

【0009】次に、めっき組成におけるZn量の限定理由を述べる。めっき組成におけるZn量は、ガソリンタンク内面と外面における耐食性のバランスにより限定したものである。タンク外面は、完璧な防錆能力が必要とされるためタンク成形後に塗装される。したがって、塗装厚みが防錆能力を決定するが、素材としてはめっき層のもつ防食効果により赤錆を防止する。特に、塗装が回りにくい部位ではこのめっき層のもつ防食効果は極めて重要となる。Sn基めっきのZnの添加でめっき層の電位を下げ、犠牲防食能を付与する。そのためには1 wt %以上の添加が必要であるが、過剰な添加は融点上昇をひき起こし、めっき下層の金属間化合物層の過剰な成長につながるため20 wt %以下でなくてはならない。

【0010】一方、タンク内面での腐食は、正常なガソリンのみの場合には問題とならないが、水の混入・塩素イオンの混入・ガソリンの酸化劣化による有機カルボン酸の生成等により、かなり激しい腐食環境が出現する。もし、穿孔腐食によりガソリンがタンク外部に漏れた場合、重大事故につながる恐れがあり、これらの腐食は完全に防止されねばならない。上記の腐食促進成分を含む劣化ガソリンを作製し、各種条件下での性能を調べたところ、Znを20 wt %以下含有するSn-Zn合金めっき皮膜は極めて優れた耐食性を発揮することが確認された。

【0011】Znを全く含まない純SnまたはZn含有量が1 wt %未満の場合、腐食環境中に暴露された初期より、めっき金属が地鉄に対し犠牲防食能を持たないため、タンク内面ではめっきピンホール部での孔食、タンク外面では早期の赤錆発生が問題となる。Znが20 wt

t %を超えて多量に含まれる場合、Znが優先的に溶解し、腐食生成物が短期間に多量に発生するため、キャブレターの目詰まりを起こしやすい問題がある。また、Zn含有量が多くなることによってめっき層の加工性も低下し、Sn基めっきの特長である良プレス成形性を損なう。さらにZn含有量が多くなることによってはんだ性が大幅に低下する。したがって、本発明におけるSn-Zn合金めっきにおけるZn含有量は、1~20 wt %の範囲とする必要があり、更により十分な犠牲防食作用を得、Znの溶解を抑制してキャブレターの目詰まりをより起こしにくくするには5.0~8.8 wt %の範囲にすることが望ましい。

【0012】次に、めっき組成の4A族元素(Ti、Zr、Hf)の限定理由であるが、本発明では最も重要な添加元素であり、ガソリンタンク内面と外面における耐食性と製造性のバランスとにより限定したものである。Znは前述の様に、Sn基めっきにおいて犠牲防食能を付与することにより、タンク内外面での腐食を制御しているが、かかる腐食環境において、Zn自体は本来溶出する速度が速いため、めっき層にZn偏析部があるとその部位だけ優先的に溶出してしまい、その部位で穿孔腐食を起こしやすい状態となってしまう。4A族元素(Ti、Zr、Hf)はめっき中のZn偏析を抑制し、均質なめっき皮膜をつくることを目的に添加する。均質化の機構は明確ではないが、4A族元素(Ti、Zr、Hf)がめっき層中の核発生の増大に作用しており、特定めっき成分(本系ではZn)の粗大化を抑制していると推定される。

【0013】この均質化はめっき組織のZn単相の長径に顕著に効果を示しており、4A族元素(Ti、Zr、Hf)添加によりZn単相の長径は小さくなる傾向がある。また、同様にSn-Zn二元共晶中においても、Znの球状組織を有する場合にはZnの最大粒径、層状組織を有する場合にはSnとZnの最大層間距離のいずれも、4A族元素(Ti、Zr、Hf)添加により小さくなる傾向があり、二元共晶の組織の微細化にも4A族元素(Ti、Zr、Hf)が作用する。

【0014】このような均質化効果は4A族元素(Ti、Zr、Hf)が0.001 wt %未満の添加では発現しない。一方、4A族元素(Ti、Zr、Hf)の添加量が合計で0.5 wt %を超えると、均質化効果が飽和するばかりでなく、作業時のめっき浴からのドロスの大量発生および融点の上昇により、めっき品質とコストの悪化を招く。したがって、本発明における4A族元素(Ti、Zr、Hf)含有量は、1種類または2種類以上の合計で0.001~0.5 wt %の範囲とする。この範囲内において、上記知見に基づいて添加量を適宜調整することで、下記のめっき層の組織を制御することができる。

【0015】次に、めっき層の金属組織の形態の限定の

理由であるが、タンク内外面の耐食性の向上、特に穿孔腐食抑制の効果により決定される。Sn-Zn二元系は金属間化合物を持たない共晶型であり、その共晶点はZn 8.8wt%にある。したがって、凝固後得られる組織は、共晶組成であればSn-Zn二元共晶組織であり、Znが8.8wt%未満であればSn-Zn二元共晶組織素地中にSn単相、Znが8.8wt%より多ければ、Sn-Zn二元共晶組織素地中にZn単相が混在した金属組織となる。

【0016】本めっきではめっきの地鉄側は多少地鉄の影響を受けるが、めっき層自体はSn-Zn二元系の組織を有している。Znは前述のごとく、Sn基めっきに犠牲防食能を付与する意味から必須な元素ではあるが、そもそものZnの持つ性質で腐食環境においては比較的容易に溶出してしまうので、その分布状態は特に重要であり微細かつ均質に分散していることが好ましい。なかでもZn単相部が極めて粗大に成長してしまうと、腐食環境中において、その部位だけ選択的に溶解してしまい、結果、穿孔腐食の起点となる。

【0017】また、穿孔腐食に至らない場合でもZnが直ちに抜け出てしまうため、長期にわたる犠牲防食は期待できない。このような長期にわたる耐食性を維持するにはZn単相の長径が $5\mu\text{m}$ 以下であることが必要である。本発明においてZn単相の大きさは、結晶の長径により定義した。形成される結晶は必ずしも球形（二次元的には円形）とはならないため、結晶の長径と短径は等しくないため、本発明では結晶の長径により定義することにした。針状の形態をとる場合はその長さを長径とする。

【0018】また、Zn単相部ほど顕著ではないが、めっき層全体で長期間にわたり犠牲防食能を維持し続けるためには、Sn-Zn二元共晶組織中のZnの分布状態も微細に分散している方が好ましい。Sn-Zn二元共晶組織は凝固時の冷却方法、めっき層に含まれる微量の不純物により、Znの球状化組織を有する場合と層状組織を有する場合があるが、それぞれ、Znの球状化組織を有する場合は二元共晶中のZnの最大粒径が $1\mu\text{m}$ 以下、層状組織を有する場合は二元共晶中のSnとZnの最大層間距離が $1\mu\text{m}$ 以下であることが長期に犠牲防食を維持するためには好ましい。層状組織の相間距離の定義はSn層の厚みの中心部からZn層の厚みの中心部までの距離とし、実質 $((\text{Sn層}-\text{層分の厚み}) + (\text{Zn層}-\text{層分の厚み})) \div 2$ であらわされる。

【0019】また、耐食性向上にはSn基めっき鋼板のめっき層中にSn、Zn、4A族元素に加え、Mgを添加することが有効である。MgはZnの腐食性生物を安定させる作用とMg自体が塩害環境中で保護性のMg系水酸化皮膜をめっき表面に形成する作用があり、特にタンク外面の耐食性が向上する。この作用は0.1wt%未満では添加有無の有意差がない。一方、4wt%より

多く添加するとドロスの多量発生、めっき浴の融点の上昇により操作性、コストの面で不利になるばかりでなく、Sn-Mg系もしくはZn-Mg系の脆い金属間化合物のめっき層中の多量晶出をまねき、めっき層の加工性が低下する。したがって、Mgを添加する場合には、Mgの添加量は0.1~4wt%とする。

【0020】溶融めっき法においては、合金層の形成を避けることはできない。めっきピンホールの発生を防止し均一で耐食性良好なめっき皮膜を得るためには、被めっき表面とめっき金属が良く濡れる（合金化する）ことが重要であるからである。一方、燃料タンクのように複雑な形状に加工するためには、高度の加工性を確保する必要がある。合金層は、良く濡れるためには少量生成しなければならないが、硬くて脆いために加工時にクラックを生じ易く、ある厚みよりも厚くなると合金層外側のめっき層にクラックが伝播しめっき層中に割れを生ずることになり、めっき剥離やめっき層のダメージによる耐食性劣化の原因となる。このようなめっき剥離は、めっき種・厚み・鋼種と非常に大きな関連があり、本発明の場合、合金層の厚みは $3.0\mu\text{m}$ 以下であるのが望ましい。

【0021】濡れ性の改善のためには、鋼板表面を変化させることも有効である。鋼板の製造工程において、鋼板表面に形成される酸化物は除去しにくいものであり、めっき性を阻害する。この影響を排除するため、めっき直前の鋼板表面に錫と反応しやすいNi・Co・Cu等をめっきし、濡れ性を改善する。Ni・Co・Cu等は単体でめっきしても良いし、Feとの合金、あるいはこれらの金属同士の合金であっても良い。めっき量としては鋼板表面を均一に覆う程度、例えば $0.1 \sim 2.0\text{g}/\text{m}^2$ 程度で十分である。めっき後の製品としては、Ni・Co・Cuの1種または2種以上を0.5wt%以上合金層中に含有することで加工性・耐食性に優れた防錆鋼板を得ることができる。

【0022】本発明では、めっき層表面を更に無機化合物あるいは有機化合物、またはその複合物よりなる後処理を行うことにより万全の耐食性が期待される。この処理は下地のSn-Znめっき層とは非常に馴染みが良く、微小ピンホール等の欠陥部を被覆したり、めっき層を溶解させピンホールを修復する効果があり耐食性を大幅に向上させる。

【0023】

【実施例】本発明の燃料タンク用防錆鋼板の品質特性を実施例で示す。

（実施例1）板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板を、塩化亜鉛、塩化アンモニウム及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布した後、Tiを含むSn-Znめっき浴（浴の融点 $+80^\circ\text{C}$ ）に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い冷却し

た。めっき後の銅板は、FeSn₂を主体とする合金層を有するものであり、めっき付着量(Sn+Znの全付着量)は40g/m²(片面あたり)に制御した。この表面上にクロムとして15mg/m²の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。

【0024】この銅板の金属組織を調べるため、断面研磨後、SnとZnの分布状態をEPMA(電子プローブマイクロアナライザー)にて分析した。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の腐食形態と孔食深さで評価した。腐食形態は均一腐食を良好とした。タンク内面の耐食性は压力容器中にて、100℃で一昼夜放置した強制劣化ガソリンに10vol%の水を添加し腐食液を作製した。この腐食液350ml中にて、ビードつき引き抜き加工を行っためっき銅板(30×35mm端面・裏面シール)を45℃×3週間の腐食試験を行い、溶出した金属イオンのイオン種と溶出量を測定した。溶出量は200ppmを良好とした。

【0025】表1に示す本発明例(No. 1~9)ではZn単相、二元共晶組織とも微細に制御されておりかつ合金層も厚く成長していない。外面環境腐食試験では、腐食形態は均一腐食であり赤錆も発生しておらず、Zn偏析に起因する孔食は認められなかった。内面環境腐食試験では、検出される金属種はめっき層を構成しているZn、Snであり、かつ溶出量も少なく非常に良好な耐*

表

*食性を示している。

【0026】比較例(No. 14)ではTiが添加されておらず、Zn単相、二元共晶組織が微細化/均質化されていない。同様に比較例(No. 10、12)では二元共晶組織が微細化/均質化されていない。このような均質化されていないめっきでは、内外面双方の腐食環境において、Znの偏析部で局部的に溶解が進行し、結果、直ちに地鉄に到達する孔食が起こっている。

【0027】比較例(No. 11、13、15)はTiが過剰に添加されており、めっき浴の融点が上昇したため、500℃を超える操業を余儀なくされ、結果、合金層厚みが厚くなっている。硬く脆い合金層が成長したためSn基めっきの良加工性が損なわれ、ビードつき引き抜き加工を行った際、めっき層にクラックが多数入り、その結果、内面環境腐食試験で地鉄からの溶出も認められた。比較例(No. 16)はZnが全く添加されていないため犠牲防食能が全くなく、やむなく存在するピンホールから孔食が発生し内外面双方の腐食環境において耐食性が劣位である。比較例(No. 17)はZnが過剰に添加されており、もはやTiの均質化効果も及ばず、めっき層全体の性質がZnに近づいてしまい良好な耐食性は得られていない。

【0028】

【表1】

1

No.	めっき組成 (wt%)		(Zn単相)	(二元共晶組織)	合金層	外面環境腐食		内面環境腐食		総合 評価	備考
	Zn	Ti	長 径 (μm)	層間隙 or Zn粒径 (μm)	厚 み (μm)	腐食形態	孔食深さ (μm)	溶出金属種	溶出量 (ppm)		
1	2	0.005	—	<1	<1	均一腐食	—	Zn, Sn	40	○	本 発 明
2	2	0.05	—	<1	2.0	均一腐食	—	Zn, Sn	40	○	
3	2	0.1	—	<1	2.0	均一腐食	—	Zn, Sn	30	○	
4	8	0.005	—	<1	<1	均一腐食	—	Zn, Sn	50	○	
5	8	0.05	—	<1	1.0	均一腐食	—	Zn, Sn	30	○	
6	8	0.1	—	<1	1.5	均一腐食	—	Zn, Sn	20	○	
7	15	0.005	4.2	<1	<1	均一腐食	—	Zn, Sn	160	○	
8	15	0.05	4.0	<1	2.1	均一腐食	—	Zn, Sn	130	○	
9	15	0.1	3.5	<1	2.8	均一腐食	—	Zn, Sn	120	○	
10	2	0	—	2	<1	孔食	350	Fe, Zn, Sn	1000	×	比 較 例
11	2	1	—	<1	5.0	均一腐食	—	Fe, Zn, Sn	300	×	
12	8	0	—	2	<1	孔食	380	Fe, Zn, Sn	1100	×	
13	8	1	—	<1	4.0	均一腐食	—	Fe, Zn, Sn	350	×	
14	15	0	8.5	2	1.0	孔食	400	Fe, Zn, Sn	1100	×	
15	15	1	4.0	<1	6.0	均一腐食	—	Fe, Zn, Sn	600	×	
16	0	0.05	—	—	<1	孔食	600	Fe, Sn	1400	×	
17	30	0.05	10.0	3	4.0	孔食	450	Fe, Zn, Sn	1200	×	

【0029】(実施例2)板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの銅板を、塩化亜鉛、塩化アンモニウム及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布した後、Ti、Zr、Hfを各種wt%含むSn-15wt%Znめっき浴(浴の融点+80℃)に導入した。めっき浴と銅板表面を十※50

※分に反応させた後めっき浴より銅板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い冷却した。めっき後の銅板は、FeSn₂を主体とする合金層を有するものであり、めっき付着量(Sn+Znの全付着量)は40g/m²(片面あたり)に制御した。この表面上にクロ

ムとして15mg/m²の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。

【0030】この鋼板の金属組織を調べるため、断面研磨後、SnとZnの分布状態をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）にて分析した。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の腐食形態と孔食深さで評価した。腐食形態は均一腐食を良好とした。タンク内面の耐食性は压力容器にて、100℃で一昼夜放置した強制劣化ガスリンに10vol%の水を添加し腐食液を作製した。この腐食液350ml中にて、ビードつき引き抜き加工を行っためっき鋼板（30×35mm端面・裏面シール）を45℃×3週間の腐食試験を*

*行い、溶出した金属イオンのイオン種と溶出量を測定した。溶出量は200ppmを良好とした。

【0031】表2に示す本発明例（No. 18～29）ではZn単相、二元共晶組織とも微細に制御されており、かつ合金層も厚く成長していない。外面環境腐食試験では、腐食形態は均一腐食であり赤錆も発生しておらず、Zn偏析に起因する孔食は認められなかった。内面環境腐食試験では、検出される金属種はめっき層を構成しているZn、Snであり、かつ溶出量も少なく非常に良好な耐食性を示している。

【0032】

【表2】

2

No.	めっき組成(wt%)			(Zn単相)	(二元共晶組織)	合金層	外面環境腐食	内面環境腐食	総合評価	備考
	Ti	Zn	Hf	長径 (μm)	層間隔or Zn粒径 (μm)	厚み (μm)	腐食形態	溶出金属種	溶出量 (ppm)	
18	—	0.005	—	4.3	<1	<1	均一腐食	Zn, Sn	150	○
19	—	0.05	—	4.1	<1	1.9	均一腐食	Zn, Sn	140	○
20	—	0.1	—	3.6	<1	2.8	均一腐食	Zn, Sn	110	○
21	—	—	0.005	4.2	<1	<1	均一腐食	Zn, Sn	170	○
22	—	—	0.05	4.1	<1	2.1	均一腐食	Zn, Sn	150	○
23	—	—	0.1	3.7	<1	2.9	均一腐食	Zn, Sn	130	○
24	0.005	—	0.005	4.0	<1	<1	均一腐食	Zn, Sn	160	○
25	0.05	—	0.05	3.8	<1	2.2	均一腐食	Zn, Sn	120	○
26	0.1	—	0.1	3.3	<1	2.8	均一腐食	Zn, Sn	90	○
27	0.005	0.005	0.005	3.9	<1	<1	均一腐食	Zn, Sn	140	○
28	0.05	0.05	0.05	3.7	<1	2.1	均一腐食	Zn, Sn	110	○
29	0.1	0.1	0.1	3.2	<1	2.9	均一腐食	Zn, Sn	80	○

【0033】（実施例3）板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板に塩化亜鉛、塩化アンモニウム及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布した後、Tiを0.05wt%、Mgを各種wt%含むSn-8wt%Znめっき浴に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い冷却した。めっき後の鋼板は、Fe-Sn₂を主体とする合金層を有するものであった。めっき付着量（Sn+Zn全付着量）は40g/m²（片面あたり）に制御した。この表面上にクロムとして15mg/m²の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。

【0034】本発明例を表3（No. 30～33）に示す。この鋼板の金属組織を調べるため、断面研磨後、S※

※nとZnとMgの分布状態をEPMA（電子プローブマイクロアナライザー）にて分析したところ微細かつ均一な組織が観察された。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の腐食形態は均一腐食であり孔食もなく良好であった。また、タンク内面の耐食性は溶出した金属イオンはめっき層のSn、Zn、Mgであり溶出量はいずれも200ppm未満と良好であった。一方、Mgを過剰に添加した比較例（No. 34）では融点が上昇したため、合金層が厚く成長したことと、脆いMg系金属間化合物のめっき層中への多量導入により加工性が悪くなり、特に内面環境の腐食試験で劣位となった。

【0035】

【表3】

11

12

表 3

編 号	本 発 明				比 較 例
	総合評価	○	○	○	×
内面環境腐食	溶出量 (ppm)	80	140	160	260
	溶出金属種	Zn, Sn, Mg	Zn, Sn, Mg	Zn, Sn, Mg	Zn, Sn, Mg
外面環境腐食	腐食形態	均一腐食	均一腐食	均一腐食	一部孔食
合金層 厚み	(μm)	1.6	1.9	1.7	2.1
(二元共晶組織) 層配隔 or Zn粒径	(μm)	<1	<1	<1	<1
(Zn単相) 長 径	(μm)	3.8	3.8	3.8	3.8
めっき組成 (wt%)	Mg	0.2	0.5	1	2
	Sn	80	91	93	94

【0036】(実施例4)板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板にワット浴中で $1.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように電気Niめっきを施した。引き続き、塩化亜鉛、塩化アンモニウム及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布した後、Tiを0.05wt%含むSn-8wt%Znめっき浴に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い冷却した。めっき後の鋼板は、 FeSn_2 を主体とする合金層を有するものであり、Niが20wt%含有しており、その厚みは $2\mu\text{m}$ であった。めっき付着量(Sn+Znの全付着量)は $40\text{g}/\text{m}^2$ (片面あたり)に制御した。この表面上にクロムとして $15\text{mg}/\text{m}^2$ の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。

【0037】この鋼板の金属組織を調べるため、断面研磨後、SnとZnの分布状態をEPMA(電子プローブ*50

*マイクロアナライザー)にて分析したところ微細かつ均一な組織が観察された。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の腐食形態は均一腐食であり孔食もなく良好であった。また、タンク内面の耐食性は溶出した金属イオンはめっき層のSn、Znであり溶出量は 50ppm であり良好であった。

【0038】(実施例5)板厚0.8mmの焼鈍・調圧済みの鋼板にワット浴中で $1.0\text{g}/\text{m}^2$ となるように電気Niめっきを施した。引き続き、塩化亜鉛、塩化アンモニウム及び塩酸を含むめっき用フラックスを塗布した後、Tiを0.05wt%含むSn-8wt%Znめっき浴に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い冷却した。めっき後の鋼板は、 FeSn_2 を主体とする合金層を有するものでありNiが20wt%含有しており、その厚みは $2\mu\text{m}$ であっ

た。めっき付着量 (Sn+Znの全付着量) は40g/m² (片面あたり) に制御した。この表面上にシリカ、リン酸、アクリル樹脂からなる後処理をSiO₂として40mg/m²を行い製品板とした。

【0039】この鋼板の金属組織を調べるため、断面研磨後、SnとZnの分布状態をEPMA (電子プローブマイクロアナライザー) にて分析したところ微細かつ均一な組織が観察された。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の腐食形態は均一腐食であり孔食もなく良好であった。また、タンク内面の耐食性は溶出した金属イオンはめっき層のSn、Znであり溶出量は70ppmであり良好であった。

【0040】(実施例6) 板厚0.8mmの冷延鋼板をゼンジマー方式で圧延油を加熱除去した後に鋼板表面を還元し、Tiを0.05wt%含むSn-8wt%Znめっき浴に導入した。めっき浴と鋼板表面を十分に反応させた後めっき浴より鋼板を引き出し、ガスワイピング法により付着量調整を行い冷却した。めっき後の鋼板

は、FeSn₂を主体とする合金層を有するものであり、その厚みは1μmであった。めっき付着量 (Sn+Znの全付着量) は40g/m² (片面あたり) に制御した。この表面上にクロムとして15mg/m²の付着量のクロメート処理を行い製品板とした。

【0041】この鋼板の金属組織を調べるため、断面研磨後、SnとZnの分布状態をEPMA (電子プローブマイクロアナライザー) にて分析したところ微細かつ均一な組織が観察された。タンク外面の塩害環境での耐食性はSST960時間後の腐食形態は均一腐食であり孔食もなく良好であった。また、タンク内面の耐食性は溶出した金属イオンはめっき層のSn、Znであり溶出量は40ppmであり良好であった。

【0042】

【発明の効果】本発明によって、耐食性、加工性、溶接性に優れ、劣化ガソリン等に対しても長期間耐える燃料タンク用の鉛フリー防錆鋼板が得られた。

フロントページの続き

(72)発明者 布田 雅裕
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内
(72)発明者 伊崎 輝明
福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

Fターム(参考) 4K027 AA05 AA22 AB02 AB05 AB12
AB13 AB46 AC03 AC15 AC52
AE03 AE23
4K044 AA02 AB02 BA06 BA10 BB01
BB03 BC02 BC05 BC08 CA11
CA18